**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Методические указания по методам контроля

**Сборник**
**МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;**
**4.1.2669—4.1.2672—10**

Издание официальное

**Москва • 2010**

gost.e-ecolog.ru

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Методические указания по методам контроля

**Сборник**
**МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;**
**4.1.2669—4.1.2672—10**

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—148 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены имени Ф. Ф. Эрисмана (авторы В.Н. Ракитский, Т.В. Юдина, Л.В. Горячева, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2.08.2010.

4. Вводятся в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

**ББК 51.21**

Подписано в печать 23.12.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 200 экз. Заказ 113

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

**© Роспотребнадзор, 2010**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010**

## Содержание

Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2662—10 ..... 4

Измерение концентраций пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2663—10 ..... 19

Измерение концентраций аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2664—10 ..... 30

Определение остаточных количеств имазамокса в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2665—10 ..... 46

Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2666—10 ..... 64

Измерение концентраций изопротурона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2667—10 ..... 79

Измерение концентраций пеноксулама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2669—10 ..... 93

Измерение концентраций дифлюфеникана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2670—10 ..... 107

Измерение концентраций биксафена в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2671—10 ..... 121

Определение остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2672—10 ..... 134

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

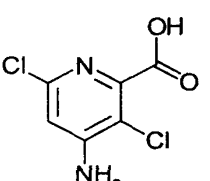
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

## Методические указания
## МУК 4.1.2664—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0 мг/м$^3$; 0,2—2,0 мкг/смыв, соответственно.

4-Амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота (ИЮПАК),




$C_6H_4Cl_2N_2O_2$
М.м. 207,026

Желтоватый порошок. Температура плавления – 163,5—165,2 °С, разлагается в точке плавления. Давление паров 9,52 х $10^{-9}$ Па (20 °С). Растворимость в воде 2,48 г/дм$^3$ при 20 °С (pH = 2,35); 205—203 г/дм$^3$ при 20 °С (pH = 7 и 9). Растворимость в органических растворителях

| | |
|---|---|
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104—2001 |
| Меры массы | ГОСТ 7328—2001 |
| Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм$^3$ | Номер Госреестра 39206-08 |
| Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург | Номер Госреестра 18860-05 |
| Барометр-анероид М-67 | ТУ 2504-1797—75 |
| Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С | ТУ 25-2021.003—88 |
| Колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 см$^3$ | ГОСТ 1770—74 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см$^3$ | ГОСТ 29227—91 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Аминопиралид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 %, аттестованное значение погрешности ± 0,3 %, CAS № 150114-71-9, Lot № 199902335-15A | |
| Азот особой чистоты, из баллона | ГОСТ 9293—74 |
| Ацетон, осч | ГОСТ 2603—71 |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ 6-09-14-2167—84 |
| Барий окись (оксид бария), ч | ГОСТ 10203—78 |
| Вода бидистиллированная или деионизованная | ГОСТ 6790—72 |
| н-Гексан, хч | ТУ-6-09-06-657—84 |
| Калия гидроокись (гидроксид калия), хч | ГОСТ 24363—80 |
| Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч | ГОСТ 20490—75 |
| Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный | ГОСТ 4221—76 |
| Кислота соляная, концентрированная, хч | ГОСТ 3118—77 |
| Кислота серная концентрированная, осч | ГОСТ 14262—78 |
| Метиламин гидрохлорид, ч | ТУ 6-09-3755—74 |
| Мочевина, чда | ГОСТ 6691—77 |
| Натрий азотистокислый (нитрит натрия), хч | ГОСТ 4197—74 |
| Натрий углекислый (карбонат натрия), хч, 5 % водный раствор | ГОСТ 83—79 |
| Натрий хлористый (хлорид натрия), хч | ГОСТ 4233—77 |

при 20 °С (г/дм$^3$): гептане – < 10; ксилоле – 0,05; дихлорэтане – 0,15; этилацетате – 4,37; ацетоне – 37,0; метаноле – 66,4. Коэффициент распределения н-октанол/вода $K_{ow}$ log P = 1,76 при pH = 5; 2,87 при pH = 7; 2,96 при pH = 9 (при температуре 19 °С).

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс – > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс – > 5 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность $LC_{50}$ крысы более 5 500 мг/дм$^3$.

*Область применения:*

Аминопиралид – гербицид системного ауксиноподобного действия из группы пиридинкарбоновых кислот. Рекомендуется для послевсходовой обработки зерновых культур и пастбищ против широкого спектра широколистных сорняков.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,3 мг/м$^3$.

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерений

Измерения концентраций аминопиралида выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после дериватизации кислоты в метильное производное (воздух рабочей зоны) и в бутиловый эфир (смывы с кожных покровов).

Концентрирование аминопиралида из воздушной среды осуществляют на фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят солянокислым ацетонитрилом, смыв с кожных покровов – этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 83,5 %, поверхности кожи – 94,2 %.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 3,5 x $10^{-14}$, предназначенный для работы с капиллярной колонкой | Номер Госреестра 14516-08 |

| | |
|---|---|
| Стекловата | |
| Спирт этиловый (этанол) ректификованный | ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87 |
| н- Бутиловый спирт (бутанол-1), хч | ТУ 2632-021-44493179-9802 |
| Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора) | ТУ 6-09-4173—85 |
| Эфир диэтиловый (этиловый эфир), чда | ТУ 2600-001-43852015-02 |

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | |
| Баня ультразвуковая | |
| Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные | ТУ 2642-001-05015242-07 |
| Бязь хлопчатобумажная белая | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронки конусные диаметром 40—45 мм | ГОСТ 25336—82 |
| Груша резиновая | ТУ 9398-005-0576-9082-2003 |
| Дефлегматор | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 100, 150 и 1000 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Лед | |
| Линейка | ГОСТ 427—75 |
| Мешалка магнитная | |
| Насос водоструйный стеклянный | ГОСТ 25336—82 |
| Пинцет медицинский | ГОСТ 21241—89 |
| Стаканы химические с носиком, вместимостью 150; 200 и 2000 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Стекловата | |
| Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой | |
| Стеклянные палочки | |
| Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30 | |
| Ротационный вакуумный испаритель | |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Холодильник водяной обратный | ГОСТ 9737—93 |

Фильтродержатель
Шкаф сушильный ТУ 64-1-1411—76
Хроматографическая колонка капиллярная
VF-5 ms, длиной 15 м, внутренним диаметром
0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

## 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—88, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## 7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости), приготовление 0,1 N раствора

соляной кислоты, 40 %-ного раствора гидроокиси калия, раствора диазометана, бутилирующей смеси, приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

### *7.1. Очистка растворителей*

#### *7.1.1. Очистка ацетона*

Ацетон перегоняют над небольшим количеством марганцовокислого калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

#### *7.1.2. Очистка гексана*

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

#### *7.1.3. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

#### *7.1.4. Очистка н-бутанола*

Растворитель перегоняют с дефлегматором над небольшим количеством оксида бария. Используют свежеперегнанным.

### *7.2. Приготовление 0,1N раствора соляной кислоты*

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ , содержащую 300—400 $см^3$ деионизованной воды, помещают 8,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

### *7.3. Приготовление 40%-ного раствора гидроксида калия*

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 г гидроксида калия, растворяют в 25—30 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, перемешивают.

### *7.4. Приготовление N-нитрозо-N-метилмочевины*

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 $дм^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и кипятят 3 ч с

обратным холодильником на водяной бане. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим хлорид натрия, до 0 °С и медленно при перемешивании добавляют в смесь 600 г льда и 60 см$^3$ концентрированной серной кислоты, помещенной в стакан вместимостью 2 дм$^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с хлористым натрием.

Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

*Внимание!* Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она взрывоопасна.

### *7.5. Получение раствора диазометана*

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 см$^3$ вносят 20 см$^3$ 40 %-ного водного раствора гидроксида калия и 50 см$^3$ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоде 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 см$^3$, добавляют 10—15 гранул гидроксида калия и оставляют со льдом на 2,5—3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

### *7.6. Приготовление бутилирующей смеси*

Бутилирущую смесь готовят в мерной колбе на 100 см$^3$ в вытяжном шкафу. Вносят 50—60 см$^3$ н-бутанола, осторожно приливают пипеткой 2 см$^3$ концентрированной серной кислоты. Доводят объем до метки н-бутанолом и перемешивают содержимое.

### *7.7. Приготовление солянокислого этанола*

В мерную колбу на 1000 см$^3$ вносят 200 см$^3$ дистиллированной воды, приливают 20 см$^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят до метки этанолом, перемешивают.

### *7.8. Приготовление градуировочных растворов аминопиралида и растворов внесения*

*7.8.1. Исходный раствор аминопиралида для градуировки (концентрация 200 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,02 г аминопиралида, растворяют в 50—60 см$^3$ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

*7.8.2. Исходный раствор № 1 аминопиралида для градуировки (концентрация 20 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора аминопиралида для градуировки с концентрацией аминопиралида 200 мкг/см$^3$, доводят ацетоном до метки, получают исходный раствор № 1 аминопиралида для градуировки. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

*7.8.3. Раствор № 2 аминопиралида для внесения (концентрация 2 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 1 см$^3$ исходного раствора аминопиралида для градуировки с концентрацией 200 см$^3$, растворяют в 50—60 см$^3$ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Этот раствор аминопиралида используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.8.4. *Исходный раствор метильного производного аминопиралида для градуировки (соответствует концентрации аминопиралида 2 мкг/см$^3$).* В круглодонную колбу вместимостью 50 см$^3$ помещают 1,0 см$^3$ исходного раствора аминопиралида для градуировки с концентрацией 200 мкг/см$^3$, вносят 2 см$^3$ диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют порциями в 10—15 см$^3$ ацетона, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, доводят ацетоном до метки, перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.8.5. *Рабочие растворы № 3—6 метильного производного аминопиралида для градуировки (соответствуют концентрациям аминопиралида 0,02—0,2 мкг/см$^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 1,0; 2,5; 5 и 10 см$^3$ исходного раствора метильного производного с концентрацией аминопиралида 2 мкг/см$^3$ (п. 7.8.4), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы

№№ 3—6 с концентрацией аминопиралида 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см$^3$, соответственно. Используются для установления градуировочной характеристики при исследовании воздушной среды.

Растворы № 3—6 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

*7.8.6. Раствор бутилового эфира аминопиралида для градуировки (соответствует концентрации аминопиралида 2,0* мкг/см$^3$). В круглодонную колбу на 100 см$^3$ помещают 1 см$^3$ исходного раствора аминопиралида № 1 для градуировки с концентрацией 20 мкг/см$^3$ (п. 7.8.2), удаляют растворитель током теплого воздуха или азота. Проводят бутилирование по п. 7.8.6.1. Полученный гексановый раствор имеет концентрацию 2,0 мкг/см$^3$.

*7.8.6.1. Бутилирование*

Бутилирование проводят в вытяжном шкафу. К сухому остатку в колбе добавляют 2 см$^3$ 2 % раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле (п. 7.6). Плотно закрывают колбу крышкой, помещают на 30 мин в сушильный шкаф, нагретый до 100 °С. После этого содержимое охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 см$^3$ гексана и 25—30 см$^3$ дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и декантируют верхний гексановый слой.

7.8.7. *Рабочие растворы № 3—6 бутилового эфира аминопиралида для градуировки (соответствуют концентрации аминопиралида 0,02—0,2 мкг/см$^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 1,0; 2,5; 5 и 10 см$^3$ раствора бутилового эфира для градуировки с концентрацией 2 мкг/см$^3$ (п. 7.8.6), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 3—6 с концентрацией аминопиралида 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см$^3$, соответственно. Используются для установления градуировочной характеристики при исследовании смывов с кожных покровов.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

### *7.9. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации аминопиралида в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по

п. 7.9.1. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков соответствующего производного (мВ·сек).

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 9 % (воздух рабочей зоны) или 6 % (смывы с кожных покровов) от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

*7.9.1. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором

Колонка капиллярная VF-5 ms, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 280 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 140 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 210 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30 см/сек, давление 12,62 кПа, поток 4,0779 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 4; сброс 16,49 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода:

Метильного производного аминопиралида: 5,59 мин.

Бутилового эфира аминопиралида: 7,31 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

***7.10. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха***

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

### *7.11. Подготовка салфеток для проведения смыва*

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 х 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5 %-ным раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-х кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

## 8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации аминопиралида на уровне предела обнаружения для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 2,0 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

## 9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 $см^2$). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкостью с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре –15 °С – 30 дней.

## 10. Выполнение измерений

### *10.1. Воздух рабочей зоны*

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см$^3$, заливают 10 см$^3$ смеси ацетонитрил : 0,1N раствор соляной кислоты (1 : 1, по объему), в течение 5 мин держат на ультразвуковой бане и помещают на встряхиватель на 60 мин. Экстракционную смесь сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси объемом 10 см$^3$, выдерживая на встряхивателе по 60 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу вместимостью 100 см$^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45 °С досуха, сухой остаток дериватизируют диазометаном. Остатки диазометана отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 10 см$^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.9.1.

### *10.2. Смывы с кожных покровов*

К отобранной пробе смыва прибавляют 2 см$^3$ 0,1N раствора соляной кислоты, встряхивают в течение 1 часа, помещают в ультразвуковую баню на 5 минут, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную воронку, установленную в муфту колбы для упаривания и переносят содержимое в круглодонную колбу на 100 см$^3$. Салфетку тщательно отжимают и промывают 12 см$^3$ подкисленного этанола. После встряхивания экстракт также переносят в ту же колбу для упаривания. Операцию повторяют дважды. Объединенный экстракт упаривают досуха. Сухой остаток подвергают бутилированию с соответствии с п. 7.8.6.1. После бутилирования к содержимому колбы добавляют 25 см$^3$ дистиллированной воды и 10 см$^3$ н-гексана, встряхивают. Верхний гексановый слой отделяют и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.9.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика бутилового эфира действующего вещества (мВ·сек), с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию аминопиралида в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 мкг/см$^3$, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы- экстракта неэкспонированных фильтров и тканевых салфеток.

## 11. Обработка результатов анализа

### *11.1. Воздух рабочей зоны*

Массовую концентрацию аминопиралида в пробе воздуха (X), мг/м$^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

*C* – концентрация аминопиралида в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика метильного производного, мкг/см$^3$;

*W* – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см$^3$;

$V_t$ – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм$^3$.

$$V_t = R \cdot P \cdot ut/(273 + T), \text{ где}$$

*T* – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.С,

*P* – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

*u* – расход воздуха при отборе пробы, дм$^3$/мин,

*t* – длительность отбора пробы, мин.

*R* – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

$X_1$, $X_2$ – результаты параллельных определений, мг/м$^3$;

*r* – значение предела повторяемости (таблица), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

### *11.2. Смывы с кожных покровов*

Массовую концентрацию аминопиралида в пробе смыва *X*, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

*С* – концентрация аминопиралида в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика бутилового эфира, мкг/см$^3$;

*W* – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см$^3$.

**Примечание:** Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

## 12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ в мг/м$^3$ или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см$^2$), характеристика погрешности δ, % (таблица), Р = 0,95 или

$\overline{X} \pm \Delta$ мг/м$^3$ (мкг/смыв, площадь смыва, см$^2$), Р = 0,95,

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

$$\Delta = \delta \cdot X/ 100,$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, таблица), %.

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание аминопиралида в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м$^3$; смыва – менее 0,2 мкг/смыв»*

** -0,1 мг/м$^3$; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2 дм$^3$ воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см$^2$), соответственно.*

## 13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Таблица

**Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости**

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/м$^3$, мкг/смыв | Характеристика погрешности, ± δ,%, P = 0,95 | Норматив оперативного контроля точности, K мг/м$^3$, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2) | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел повторяемости, r, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел воспроизводимости, R, мг/м$^3$, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Воздух рабочей зоны | 0,1—1,0 мг/м$^3$ | 22 % | $0{,}21 \cdot \overline{X}$ | $0{,}036 \cdot \overline{X}$ | $0{,}10 \cdot \overline{X}$ | $0{,}12 \cdot \overline{X}$ |
| Смывы с кожных покровов | 0,2—2,0 мкг/смыв | 9 % | $0{,}09 \cdot \overline{X}$ | $0{,}023 \cdot \overline{X}$ | $0{,}06 \cdot \overline{X}$ | $0{,}07 \cdot \overline{X}$ |

$X$ – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, $\overline{X}$ – среднее значение (мг/м$^3$, мкг/смыв).

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – $X$. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – $X'$. Результаты анализа исходной рабочей пробы ($X$) и рабочей пробы с добавкой ($X'$) получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \quad (2)$$

где $K = 0{,}21 \cdot \overline{X}$ (воздушная среда),

$K = 0{,}09 \cdot \overline{X}$ (смывы с кожи)

$\overline{X} = 1/2(X + X' - X_д)$

$X$, $X'$ – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно (мг/м$^3$, мкг/смыв);

$X_д$ – величина добавки (мг/м$^3$, мкг/смыв);

$K$ – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м$^3$, мкг/смыв.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \quad (3)$$

$R = 0{,}12 \cdot \overline{X}$ (воздушная среда);

$R = 0{,}07 \cdot \overline{X}$ (смывы с кожи)

$\overline{X} = 1/2(X_1 + X_2)$, где

$X_1$, $X_2$ – результаты измерений в двух разных лабораториях (мг/м$^3$, мкг/смыв).

$R$ – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица ), мг/м$^3$, мкг/смыв.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

## 14. Разработчики

Юдина Т. В., Ларькина М. В., Рогачева С. К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)

gost.e-ecolog.ru